

⑫公開特許公報(A)

昭54—60384

①Int. Cl.²
C 08 B 15/00識別記号 ②日本分類
26(1) B 2庁内整理番号 ③公開 昭和54年(1979)5月15日
7445—4C発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭セルロース系繊維誘導体の新規高級脂肪酸エステル
の製造法

三島市緑町20—37

⑯発明者 今村茂行
静岡県田方郡函南町間宮132の
1⑰特 願 昭53—80706
⑱出 願 昭47(1972)9月12日
⑲特 願 昭47—92001の分割
⑳発明者 堀内義史㉑出願人 東洋醸造株式会社
静岡県田方郡大仁町三福632—1

明 細 書

1. 発明の名称

セルロース系繊維誘導体の新規高級脂肪酸エステル
の製造法

2. 特許請求の範囲

1) セルロース系繊維をカルボキシメチル化、リン酸化、スルホメチル化、スルホエチル化、パラアミノベンジル化、アミノエチル化、ジエチルアミノエチル化、トリエチルアミノエチル化あるいはグアニジノエチル化し、次いで得られたカルボキシメチル—セルロース、ホスホ—セルロース、スルホメチル—セルロース、スルホエチル—セルロース、パラアミノベンジル—セルロース、アミノエチル—セルロース、ジエチルアミノエチル—セルロース、トリエチルアミノエチル—セルロースおよびグアニジノエチル—セルロースからなる群より選ばれたセルロース系繊維誘導体を塩基の存在下に高級脂肪酸ハロゲン化物で処理することを特徴とするセルロース系繊維誘導体の新規高級脂肪酸エステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、セルロース系繊維から誘導される各種のセルロース系繊維誘導体の高級脂肪酸エステルの製造法に関する。

本発明者らは、木綿等のセルロース系繊維をカルボキシメチル化、リン酸化、スルホメチル化、スルホエチル化、パラアミノベンジル化、アミノエチル化、ジエチルアミノエチル化、トリエチルアミノエチル化あるいはグアニジノエチル化して得られるセルロース系繊維誘導体を高級脂肪酸ハロゲン化物で処理することにより前記の場合と同様にリパーゼ吸着能その他の効果を有する新規な担体を得られること、しかもこのようにして得た担体に於てはリパーゼの分離、精製等、使用時の取り扱いが簡便であるなどの知見を得た。

本発明は、上記の知見に基いて完成されたものであつて、セルロース系繊維をカルボキシメチル化、リン酸化、スルホメチル化、スルホエチル化、パラアミノベンジル化、アミノエチル化、ジエチルアミノエチル化、トリエチルアミノエチル化、

あるいはグアニジノエチル化し、次いで得られたカルボキシメチルセルロース（以下CM-COという）、ホスホセルロース（以下P-COという）、スルホメチルセルロース（以下SM-COという）、スルホエチルセルロース（以下SE-COという）、パラアミノベンジルセルロース（以下PAB-COという）、アミノエチルセルロース（以下AE-COという）、ジエチルアミノエチルセルロース（以下DEAE-COという）、トリエチルアミノエチルセルロース（以下TEAE-COという）およびグアニジノエチルセルロース（以下GE-COという）からなる群より選ばれたセルロース系繊維誘導体を塩基の存在下に高級脂肪酸ハロゲン化物で処理することを特徴とするセルロース系繊維の新規高級脂肪酸エステル製造法であり、その目的とする所はリパーゼの分離、精製、不溶化の担体として、あるいはその他生化学的に広範な用途が期待される新規なセルロース系担体を提供することにある。

反応を円滑に進行させることができる。

この場合の塩基としては例えばトリエチルアミン、トリメチルアミン、ピリジン、N-アルキルピペリジン、N-アルキルモルホリン、N-アルキルピロリジンなどの脂肪族、芳香族、脂環性第3級アミン類あるいは酢酸アンモニウム、2-エチルヘキサノ酸カリウム等が用いられる。

また、この場合反応溶媒としてアセトン、ジオキサン、クロルベンゼン、トルエン、酢酸エチル、ジブチルエーテル等、高級脂肪酸ハロゲン化物を溶解することのできる溶媒であつて、実質的に該エステル化反応に悪影響を及ぼさない不活性溶媒を適宜用いることが望ましい。しかしピリジン等前記の第3級アミン類そのものを溶媒として兼用することも可能である。

高級脂肪酸ハロゲン化物としては炭素数6以上の飽和もしくは不飽和脂肪酸のハロゲン化物が用いられる。そしてこの場合炭素数の異なる数種の高級脂肪酸ハロゲン化物の混合物を用いても良いことは言うまでもない。また高級脂肪酸は鎖状の

本発明において原料物質として用いるセルロース系繊維すなわち木綿、苧麻、大麻、ジュート、ラミー、マニラ麻等の植物性天然繊維あるいはビスコースレーヨン等のセルロース系再生繊維などセルロースを主成分とする繊維を化学的にカルボキシメチル化、リン酸化、スルホメチル化、スルホエチル化、パラアミノベンジル化、アミノエチル化、ジエチルアミノエチル化、トリエチルアミノエチル化あるいはグアニジノエチル化して得られるセルロース系繊維誘導体を用いることもできる。そしてセルロース系繊維に対するこれらの反応は、前記のセルロースに対する場合と同様の常法手段〔J. Am. Chem. Soc., 78, 751 (1956)〕に従つて行われる。

次いで、これらのセルロース系繊維誘導体を高級脂肪酸ハロゲン化物で処理するのであるが、この反応はセルロース系繊維誘導体中に残存するセルロース系繊維由来の水酸基に対するエステル化であつて、塩酸の副生を伴うためこれを捕捉するための凝結合剤として塩基を添加することにより

ものであつても良いが、生成物の酵素吸着能に与える影響を考慮した場合鎖状のものを用いることが好ましい。

反応は通常攪拌下に比較的短時間に直行し、従つて5～15時間程度の反応時間を見れば充分である。

本反応に於て、セルロース系繊維誘導体中の水酸基に対するエステル化度は、反応溶媒の種類、酸ハロゲン化物の添加量あるいは反応時間等によつて異なるが、酵素吸着能に及ぼす影響は約8～10%で定常状態となるのでこれ以上のエステル化を行わしめるのであれば特にこれを規定する必要はない。

かくして得られる反応混合物中に目的物たるセルロース系繊維誘導体の高級脂肪酸エステルが懸濁あるいは浮遊物として存在するのでこれを単離するのであるが、この単離法としては例えば戸過等、固液分離にあたつて使用される通常の手段に従つて浮遊物を分離し、次いでこれをクロロホルム等、高級脂肪酸ハロゲン化物を溶解することの

可能な溶媒で洗浄し、乾燥すれば良い。また、目的物が懸濁して存在する場合には2溶媒系による再結晶化における通常的设计理念に従つてクロロホルム等の高級脂肪酸ハロゲン化物の溶解可能な溶媒と、低級アルコール、エーテル等の混合溶媒を添加することにより未反応の高級脂肪酸ハロゲン化物を除去し、目的物のみを単離することができるので次いでこれを洗浄、乾燥すれば良い。

次に、本発明で得られる各種セルロース系繊維誘導体の高級脂肪酸エステルのリパーゼ吸着能を求めた結果を第1表に示す。尚、ここで用いるリパーゼは下記の方法により調製し、力価を測定した。

1) 酵素剤の調製

フーマメデア 3%, ラード 1%, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.01%, K_2HPO_4 0.2% を含む液体培养基 (pH 7.0) に 26℃ で 4 日間振盪培養したクロモバクテリウム・ビスコスム・バリエタス・バリポリテイカム「工発研菌寄第 137 号」の培養物から菌体を分離して得られる培養液 1 ℓ (リ

良く混合し、正確に 20 分後アセトン：エタノール (= 1 : 1) 混液 20 ml を注ぎフェノールフタレイン試液 5 滴を加え、0.05 N - NaOH 試液で滴定する。(滴定数 A ml)。

別に前記エマルジョン 5 ml と 0.1 M リン酸緩衝液 (pH 7.0) 2 ml とを 8 分試験管に正確にとり、37℃ 30 分間加温後アセトン：エタノール (= 1 : 1) 混液 20 ml を注ぎ、次いで試料酵素液 1 ml を正確に加え、フェノールフタレイン試液 5 滴を指示薬として 0.05 N - NaOH 試液で滴定し対照液とする (滴定数 B ml)。

ハ. 酵素単位

1 分間に 1 μモルの脂肪酸を遊離する酵素量を 1 単位とする。〔単位 (U) = (A - B) × 2.5〕

<測定法>

各種セルロース系繊維誘導体の高級脂肪酸エステルを用い、リパーゼ含有液をパッチ処理してリパーゼを捕捉せしめ、水で洗浄した後この捕捉されたリパーゼを界面活性剤 (トライトン X-100) の 0.2% 水溶液で溶出した時の溶出液中のリパー

ゼ活性 500 U/ml) を 300 ml まで濃縮した後酢酸バリウム 20 g を添加し、55℃ で 1 時間加熱処理する。しかる後アセトン 460 ml を加えて生ずる沈澱を遠心分離で除去する。さらにこの上清にアセトン 660 ml を加え、生ずる沈澱を遠心分離して採取する。これを水に溶解し、透析後凍結乾燥してリパーゼ粉末 0.85 g (150 U/g) を得る。

2) 力価の測定

イ. エマルジョンの調製法 (100 ml 当り)

固体ラード 20 g を加温して液化し、これに 20 ml のアデカトル 45-S-8 を加えて良く混和する。さらに精製水 60 ml を加え 11000 r.p.m. で常温下に 5 分間ホモゲナイズする。得られるエマルジョンは室温で保存し、24 時間安定である。

ロ. 操作

前記エマルジョン 5 ml と 0.1 M リン酸緩衝液 (pH 7.0) 2 ml とを 8 分試験管 (24 mm) に正確にとり、よく混和し 37℃ の恒温水槽を用い 10 分間予熱する。これに試料酵素液 1 ml を正確に加え、

ゼ活性を測定する。

第 1 表

セルロース系 繊維誘導体	高級脂肪酸	リパーゼ吸着能 (単位/g)		
		pH 4	pH 7	pH 9
CM-ガーゼ	———	1900	300	0
	カプリル酸	3800	2500	1600
	ラウリン酸	5100	3300	1900
	パルミチン酸	5100	3500	2000
	オレイン酸	5400	3900	2100
P-脱脂綿	———	2100	400	50
	ラウリン酸	5000	3500	2100
	パルミチン酸	5400	3600	2000
DEAE-木綿糸	———	1100	300	2200
	カプリル酸	3500	3000	2800
	ラウリン酸	4400	3500	3400
	パルミチン酸	4500	3800	3400
	オレイン酸	5200	4600	4000

本発明本法により得られるセルロース系繊維より誘導された CM-Ce、P-Ce 等を用いてこ

れを高級脂肪酸でエステル化した場合、布または糸状の生成物が得られるので、例えば酵素の精製にあたってはカラム内につめ込むなどの操作が可能となり、使用上の取扱いの便利な担体を得ることができる。

実施例 1

ガーゼ 5 g を 10 N NaOH 水溶液 20 ml 中に投入し、これを攪拌しながら 30 分間氷冷する。これに 5 ml の水に溶解した 3 g のモノクロル酢酸を添加し、70℃で 20 分反応させる。次いでこの反応混合物を氷冷し、10%酢酸 50 ml を加え、さらに 200 ml の水で希釈する。これより不溶物を分離し、水で数回洗浄した後、1 ml の氷酢酸を加え、洗液が酸性を呈さなくなるまで水で洗浄した後、エタノールで洗浄し乾燥することによつてカルボキシメチル化されたガーゼを得る。

このカルボキシメチル化されたガーゼ 3 g およびパルミチン酸クロライド 10 g を 40 ml のピリジン中に懸濁させ、30℃で攪拌しながら 15 時間反応せしめた後、この反応液にクロロホルム 1

ル (= 1 : 1) 150 ml を加え、反応生成物を浮取した後、これを前記と同一組成の混合溶媒 150 ml で洗浄する。さらにエタノール 75 ml で洗浄した後乾燥して P-O のラウリン酸エステルの粉末 3.6 g を得る。

実施例 3

木綿糸 5 g を 6 N NaOH 水溶液 17 ml 中に投入し、これを攪拌しながら 30 分間氷冷する。これに 4.5 ml の水に溶解した 2-クロロトリエチルアミン塩酸塩 3.5 g を滴下し、これを 80~85℃の油浴中で攪拌しつつ 35 分間反応せしめる。次いでこの反応生成物に 2 M 食塩水 25 ml を加えた後、浮過して得る残渣を 1 N NaOH および 1 N HCl で数回洗浄する。そして最後に 25 ml の 1 N NaOH 中に投入し、これを 300 ml の水で希釈して一夜放置する。この上澄液を除去し、不溶物をその洗液がアルカリを呈さなくなるまで洗浄する。次いでエタノールで良く洗浄し乾燥することによつてジエチルアミノエチル化された木綿糸を得る。

このジエチルアミノエチル化された木綿糸 3 g

00 ml を加え、さらにエタノール 100 ml を加えて生ずる沈澱を浮取する。この沈澱をクロロホルム：エタノール (= 1 : 1) の混合溶媒 200 ml で洗浄後、エタノール 100 ml で再び洗浄した後乾燥して C-M-O のパルミチン酸エステルの粉末 3.2 g を得る。

実施例 2

脱脂綿 5 g を 10 N NaOH 水溶液 20 ml 中に投入し、これを良く攪拌しながら 30 分間氷冷し、さらに 35 ml の水を加えて 15 分間氷冷する。次いで、これに 8 ml のエーテルに溶解したオキシ塩化リン 4 ml を常温下に滴下する。

しかる後、この反応混合物を 200 ml の水で希釈して一夜放置し、不溶物を分離してこれを良く水で洗浄する。次いでエタノールで洗浄し乾燥することによつてリン酸化された脱脂綿を得る。

このリン酸化された脱脂綿 3 g およびラウリン酸クロライド 15 ml をピリジン 30 ml およびアセトン 30 ml 中に添加し、30℃で 15 時間反応せしめた後、この反応液にクロロホルム：エタノール

を用いて実施例 1 と同様の方法に従つてパルミチン酸クロライドでエステル化することにより D E A E-O のパルミチン酸エステルの乾燥物 4.5 g を得た。

特許出願人

東洋人造株式会社

代表者 小川三男

PAT-NO: JP354060384A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54060384 A
TITLE: PREPARATION OF NOVEL HIGHER
FATTY ACID ESTER OF CELLULOSIC
FIBER DERIVATIVE
PUBN-DATE: May 15, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HORIUCHI, YOSHIFUMI	
IMAMURA, SHIGEYUKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYO JOZO CO LTD	N/A

APPL-NO: JP53080706

APPL-DATE: July 3, 1978

INT-CL (IPC): C08B015/00

US-CL-CURRENT: 536/63

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare a higher fatty acid ester of cellulosic fiber derivative having lipase-adosorptivity and, useful as, e.g. a carrier for the separation and porification of lipase by the carboxymethylation, etc. of a cellulose fiber, e.g. gauze, aborsbent wadding cotton yarn, etc., and treating the product with a higher fatty acid halide.

CONSTITUTION: The carboxymethyl, phosphoric, sulfomethyl cellulose, etc. prepared respectively by carboxymethylating phosphating sulfomethylating, etc. a cellulose fiber, e.g. gauze, absorbent wadding, cotton yarn, etc., are treated with a higher fatty acid halide, e.g. capryloyl, palmitoyl halide, etc., in the presence of a base, to give the novel higher fatty acid esters of the cellulosic fiber derivatives

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio